

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-371112

(P2002-371112A)

(43)公開日 平成14年12月26日(2002.12.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C08F 8/00		C08F 8/00	4J002
C08K 5/00		C08K 5/00	4J100
C08L 23/00		C08L 23/00	
23/26		23/26	

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願2001-181818(P2001-181818)

(22)出願日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 早川 俊之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 西村 敏弘

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 (メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体、その製造方法、およびゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 側鎖に特定の官能基を導入することにより、加工性、機械的強度および耐摩耗性に優れ、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材、燃料電池パッキンなどのゴム材料として好適に用いられる架橋可能な変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体およびそのゴム組成物を提供する。

【解決手段】 エチレン・ α -オレフィン系共重合体の側鎖に(メタ)アクリロイル基を有し、かつ135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gである、(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体、また、この(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体に、加硫剤および/または架橋剤を配合したゴム組成物。

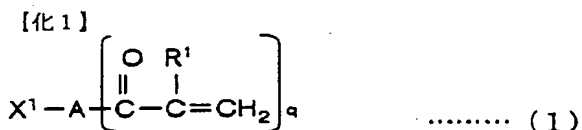
【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン・ α -オレフィン系共重合体の側鎖に(メタ)アクリロイル基を有し、かつ135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gであることを特徴とする(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。

【請求項2】 共重合体100gあたり0.1~500mmolの(メタ)アクリロイル基を有する請求項1記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。

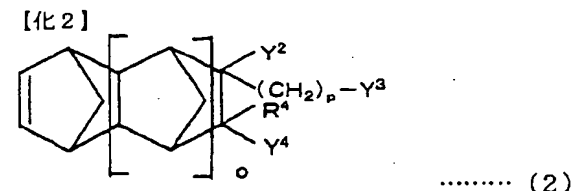
【請求項3】 シリル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、エステル基、エポキシ基、アミド基、スルホン基、イミド基、イソシアネート基、ビニル基、ビニレン基および酸無水物の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に(メタ)アクリロイル基含有化合物を反応させて得られる請求項1または2に記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。

【請求項4】 (メタ)アクリロイル基含有化合物が下記一般式(1)で表される化合物である請求項1~3記載いずれか1項記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。



〔一般式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 A はヘテロ原子を含んでも良い炭素数1~20の炭化水素基、または単結合であり、 X^1 はシリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、アミド基、スルホン基、イミド基、イソシアネート基、メルカプト基、またはハロゲン原子であり、 q は1~3の整数を示す。〕

【請求項5】 変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体が下記一般式(2)に示される化合物、エチレン、炭素数3~10の α -オレフィンおよび必要に応じて非共役ポリエンとを共重合して得られる共重合体である請求項3または4記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。

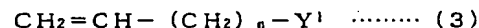


〔一般式(2)中、 R^4 は、水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を示し、 Y^2 , Y^3 , Y^4 は、それぞれ

独立して、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、またはシリル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、もしくはアミド基の官能基を示し、 Y^2 , Y^3 , Y^4 のうち少なくとも一つは官能基であり、また、 Y^2 , Y^3 , Y^4 のうち2つ以上が官能基である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物 $[-O-(CO)-O-]$ またはイミド基 $[-CO-NH-CO-]$ であってもよい。 o は0~2の整数、 p は0~5の整数を示す。〕

10 【請求項6】 一般式(2)に示される化合物中の Y^2 , Y^3 , Y^4 のうち少なくとも一つが $-SiR^3Z_3$ (ただし、 R^3 は水素原子、またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1~20の炭化水素基を示し、 Z は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のうちいずれかのハロゲン原子を示し、 m は0~2整数を示す)で表される官能基である請求項5記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。

【請求項7】 変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体が下記一般式(3)に示される化合物、エチレン、炭素数3~10の α -オレフィン、および必要に応じて非共役ポリエンとを共重合して得られる共重合体である請求項3または4記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。



〔一般式(3)中、 Y^1 はシリル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、またはアミド基の官能基を示し、 n は0~6の整数を示す。〕

30 【請求項8】 一般式(3)に示される化合物中の Y^1 が $-SiR^3Z_3$ (ただし、 R^3 は水素原子、またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1~20の炭化水素基を示し、 Z は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のうちいずれかのハロゲン原子を示し、 m は0~2整数を示す)で表される官能基である請求項7記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。

【請求項9】 (a-1)上記一般式(2)に由来する構造単位を0.01~30モル%、(a-2)エチレンに由来する構造単位を5~90モル%、(a-3)炭素数が3~10の α -オレフィンに由来する構造単位を5~60モル%、および(a-4)非共役ポリエン系化合物に由来する構造単位を0~12モル%有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gである変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に、上記一般式(1)で表される化合物を反応させて得られる請求項1~6いずれか1項記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。

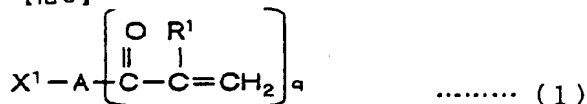
50 【請求項10】 (a-1)上記一般式(3)に由来する構造単位を0.01~30モル%、(a-2)エチレンに由来する構造単位を5~90モル%、(a-3)炭素数が3~10の α -オレフィンに由来する構造単位を

5～60モル%、および(a-4)非共役ポリエン系化合物に由来する構造単位を0～12モル%有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gである変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に、上記一般式(1)で表される化合物を反応させて得られる請求項7または8記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体。

【請求項11】 シリル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、エステル基、エポキシ基、アミド基、スルホン基、イミド基、イソシアネート基、ビニル基、ビニレン基および酸無水物の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に(メタ)アクリロイル基含有化合物を反応させることを特徴とする(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体の製造方法。

【請求項12】 (メタ)アクリロイル基含有化合物が下記一般式(1)で表される化合物である請求項11記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体の製造方法。

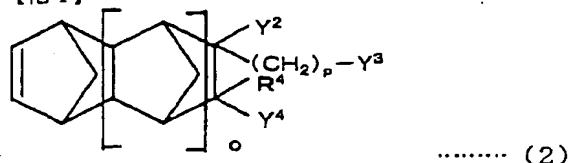
【化3】



【一般式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、Aはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基、または単結合であり、 X^1 はシリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、アミド基、スルホン基、イミド基、イソシアネート基、メルカプト基、またはハロゲン原子であり、qは1～3の整数を示す。】

【請求項13】 変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体が下記一般式(2)に示される化合物、エチレン、炭素数3～10の α -オレフィンおよび必要に応じて非共役ポリエンとを共重合して得られる共重合体である請求項11または12記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体の製造方法。

【化4】



【一般式(2)中、 R^1 は、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を示し、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、またはシリル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、もしくはアミド基の官能基を示し、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 のうち少なくとも一つは官能基であり、また、

Y^2 、 Y^3 、 Y^4 のうち2つ以上が官能基である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物 $[-O-(CO)-O-]$ またはイミド基 $(-CO-NH-CO-)$ であってもよい。oは0～2の整数、pは0～5の整数を示す。】

【請求項14】 (A)請求項1～10いずれか1項記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体、ならびに、(B)加硫剤および/または架橋剤を含有してなることを特徴とする、(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【請求項15】 さらに、(A)成分以外の(C)オレフィン系共重合体ゴムを含有してなる請求項14記載の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体含有ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体を(メタ)アクリロイル基で変性することにより得られる変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に関する。さらに詳しくは、特定の官能基

[(メタ)アクリロイル基]を導入することにより架橋効率が向上した変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に関する。さらに、本発明は、この変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体を含み、加工性、機械的強度および耐摩耗性に優れ、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材、燃料電池用パッキンなどのゴム材料として好適に用いられる架橋可能な変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体含有ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン・ α -オレフィン系共重合体およびエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン系共重合体(以下「エチレン・ α -オレフィン系共重合体」と略す)は、耐熱性、耐候性などに優れ、広い分野において使用されている。しかし、これら従来のエチレン・ α -オレフィン系共重合体は、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴムなどのジエン系ゴムに比べると、架橋速度が遅く、架橋ゴムを生産性よく製造することが困難である。エチレン・ α -オレフィン系共重合体の架橋速度を上げるには、架橋剤を多量に用いれば良いが、架橋剤を多量に用いて架橋しようとする、得られる架橋ゴムの表面に架橋剤がブルーミングしてくることがあり、衛生上好ましくない。また、特開平2-51512号公報や特開6-128427号公報において、7-メチル-1,6-オクタジエンに代表される非共役ポリエンを用いることにより架橋速度が速くなることが知られているが、充分ではない。

【0003】一方、変性オレフィン系共重合体の製造に関しては、押出し機にて無水マレイン酸などをグラフト

20

30

40

50

反応する方法や、共重合により側鎖に導入された不飽和結合を化学変性する方法、高温・高圧下のラジカル重合にて共重合する方法、あるいは特定の官能基をマスクすることにより、官能基含有モノマーをオレフィンと共重合する方法などが知られている。これら、変性オレフィン系共重合体を用いて、化学反応によって側鎖に不飽和基を導入したオレフィン系共重合体に関しては、エチレンと炭素数 3～20 のモノオレフィンとエチレン系オルガノシランなどを共重合した後、アリールアルコールなどの不飽和アルコールで珪素原子に結合している加水分解性基と置換する方法が知られている（特公昭 58-38443 号公報参照）。また、特開昭 62-121715 号公報では、オレフィン系共重合体にカルボン酸化合物をグラフトさせた付加反応物に、さらに一価の不飽和アミンおよび／または不飽和アルコールと反応させる変性オレフィン系共重合体が知られている。しかし、（メタ）アクリロイル基の記載はない。また、（メタ）アクリロイル基を有するポリオレフィンに関しては、末端修飾したポリオレフィンが知られている（特許第 3164632 号公報参照）。しかし、このポリマーは末端のみに（メタ）アクリロイル基を有するポリマーであり、側鎖にランダムに（メタ）アクリロイル基を有するオレフィン系共重合体は知られていない。また、（メタ）アクリロイル基を有する変性オレフィン系共重合体の架橋速度の向上に関しては何ら述べられていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、側鎖に特定の官能基を導入することにより、加工性、機械的強度および耐摩耗性に優れ、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材、燃料電池用パッキンなどのゴム材料として好適に用いられる架橋可能な変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体およびそのゴム組成物を提供することを目的とする。

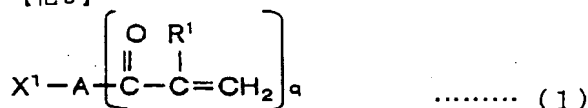
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン・ α -オレフィン系共重合体の側鎖に（メタ）アクリロイル基を有し、かつ 135℃ のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が 0.01～10 dl/g であることを特徴とする（メタ）アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体に関する。本発明の（メタ）アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体は、共重合体 100 g あたり 0.1～500 mmol の（メタ）アクリロイル基を有するものが好ましい、また、本発明の（メタ）アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体は、シリル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、エステル基、エポキシ基、アミド基、スルホン基、イミド基、イソシアネート基、ビニル基、ビニレン基および酸無水物の群から選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に（メタ）アクリロイル基含有

化合物を反応させて得られる。上記（メタ）アクリロイル基含有化合物としては、下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

【0006】

【化 5】

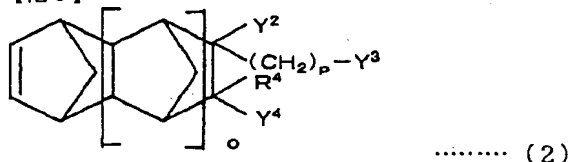


【0007】〔一般式（1）中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 A はヘテロ原子を含んでも良い炭素数 1～20 の炭化水素基、または単結合であり、 X^1 はシリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、アミド基、スルホン基、イミド基、イソシアネート基、メルカプト基、またはハロゲン原子であり、 q は 1～3 の整数を示す。〕

上記変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体としては、下記一般式（2）に示される化合物、エチレン、炭素数 3～10 の α -オレフィンおよび必要に応じて非共役ポリエンとを共重合して得られる共重合体が挙げられる。

【0008】

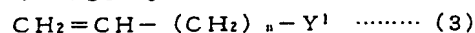
【化 6】



【0009】〔一般式（2）中、 R^4 は、水素原子または炭素数 1～10 の炭化水素基を示し、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～10 の炭化水素基、またはシリル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、もしくはアミド基の官能基を示し、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 のうち少なくとも一つは官能基であり、また、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 のうち 2 つ以上が官能基である場合は、それらは互いに連結して形成された酸無水物 $[-O-(CO)-O-]$ またはイミド基 $(-CO-NH-CO-)$ であってもよい。 o は 0～2 の整数、 p は 0～5 の整数を示す。〕

上記一般式（2）に示される化合物中の Y^2 、 Y^3 、 Y^4 のうち少なくとも一つは、 $-SiR^5Z_m$ （ただし、 R^5 は水素原子、またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数 1～20 の炭化水素基を示し、 Z は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のうちいずれかのハロゲン原子を示し、 m は 0～2 整数を示す）で表される官能基が好ましい。また、上記変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体としては、下記一般式（3）に示される化合物、エチレン、炭素数 3～10 の α -オレフィン、および必要に応じて非共役ポリエンとを共重合して得られる共重合体で

あってもよい。



〔一般式(3)中、 Y^1 はシリル基、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、またはアミド基の官能基を示し、 n は0～6の整数を示す。〕

ここで、上記一般式(3)に示される化合物中の Y^1 は、 $-\text{SiR}^3\text{Z}_m$ (ただし、 R^3 は水素原子、またはヘテロ原子を含んでも良い炭素数1～20の炭化水素基を示し、 Z は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のうちいずれかのハロゲン原子を示し、 m は0～2整数を示す)で表される官能基が好ましい。本発明の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体としては、(a-1)上記一般式(2)に由来する構造単位を0.01～30モル%、(a-2)エチレンに由来する構造単位を5～90モル%、(a-3)炭素数が3～10の α -オレフィンに由来する構造単位を5～60モル%、および(a-4)非共役ポリエン系化合物に由来する構造単位を0～12モル%有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gである変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に、上記一般式(1)で表される化合物を反応させて得られるものが好ましい。また、本発明の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体としては、(a-1)上記一般式(3)に由来する構造単位を0.01～30モル%、(a-2)エチレンに由来する構造単位を5～90モル%、(a-3)炭素数が3～10の α -オレフィンに由来する構造単位を5～60モル%、および(a-4)非共役ポリエン系化合物に由来する構造単位を0～12モル%有し、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gである変性エチレン・ α -オレフィン系共重合体に、上記一般式(1)で表される化合物を反応させて得られるものも好ましい。次に、本発明は、上記(A)(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体、ならびに、(B)加硫剤および/または架橋剤を含有してなることを特徴とする、(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体含有ゴム組成物(以下「本発明のゴム組成物」ともいう)に関する。また、本発明のゴム組成物には、さらに、(A)成分以外の(C)オレフィン系共重合体ゴムを含有してもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明の側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するエチレン・ α -オレフィン系共重合体(以下、「(A)オレフィン系共重合体」ともいう)の製造において、先ず、通常のエチレン・ α -オレフィン系共重合体に官能基を導入したエチレン・ α -オレフィン系共重合体が製造される。官能基を導入したエチレン・ α -

オレフィン系共重合体は、公知の技術により製造にされる。例えば、米国特許第3,236,917号明細書には、エチレン・プロピレン共重合体とマレイン酸無水物とのグラフト反応による方法が記載されている。また、特開昭64-9211号公報には、エチレン・プロピレン共重合体にグリシジルメタクリレートグラフトする方法が記載されている。特開平6-211938号公報には、 α -オレフィンと非共役ジエンとの共重合により得られた反応性不飽和基を有するオレフィン系共重合体の反応性不飽和基に、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、スルホン基などの官能基を導入する方法が記載されている。また、カルボキシ基、アミノ基などの官能基を有するオレフィン系モノマーを共重合したオレフィン系共重合体が知られている(特公昭49-43275号公報、特表平4-503963号公報など)。このようにして得られた官能基含有エチレン・ α -オレフィン系共重合体の官能基と、一般式(1)で表される化合物とを反応させて(メタ)アクリロイル基をエチレン・ α -オレフィン系共重合体に導入することができる。この導入方法は特に限定されず、溶液状態、熔融状態、固体状態で行っても良く、反応を促進させるため公知の触媒を添加しても良い。

【0011】本発明の(A)オレフィン系共重合体としては、上記一般式(2)中における Y^2 、 Y^3 、 Y^4 のうちの少なくとも1つが官能基である化合物または上記一般式(3)中における官能基 Y^1 が $-\text{SiR}^3\text{Z}_m$ である不飽和シラン化合物と、エチレン、 α -オレフィン、必要に応じて非共役ポリエンを共重合した後、一般式(1)で表される化合物とを反応させて、(メタ)アクリロイル基をエチレン・ α -オレフィン系共重合体に導入する方法が、共重合後、共重合体を取り出すことなく、(メタ)アクリロイル基を導入できるので好ましい。

【0012】上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシフェニル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルエチル、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、アクリル酸、アクリルアミド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸、メタクリルアミド、メタクリル酸クロリドなどが挙げられる。これらのうち、変性共重合体の安定性から、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルエチルが好ま

しい。これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0013】上記一般式(2)中における Y^2 , Y^3 , Y^4 のうちの少なくとも1つの官能基が、 $-SiR^3_3Z_3$ である不飽和シランの具体例としては、5-トリクロロシリル-2-ノルボルネン、5-メチルジクロロシリル-2-ノルボルネン、5-ジメチルクロロシリル-2-ノルボルネン、5-{2-(ジメチルクロロシリル)エチル}ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-{2-(メチルジクロロシリル)エチル}ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-{2-(トリクロロシリル)エチル}ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-{2-(メチルフェノキシクロロシリル)エチル}ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-{2-(メチルメトキシクロロシリル)エチル}ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-{3-(ジメチルクロロシリル)プロピル}ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-{4-(ジメチルクロロシリル)ブチル}ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンなどが挙げられる。

【0014】また、上記一般式(3)中における官能基 Y^1 が $-SiR^3_3Z_3$ である不飽和シラン化合物の具体例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルエチルジクロロシラン、ビニルオクチルジクロロシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルヘキシルジクロロシラン、ブチルメチルジクロロシラン、5-ヘキセニルジメチルクロロシラン、5-ヘキセニルジメチルクロロシラン、7-オクチルジメチルクロロシランなどが挙げられる。これらのうち、5-ヘキセニルジメチルクロロシラン、7-オクチルジメチルクロロシラン、5-ジメチルクロロシリル-2-ノルボルネン、5-{2-(ジメチルクロロシリル)エチル}ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンなどが特に好ましい。これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。

【0015】本発明の(A)オレフィン系共重合体において、(メタ)アクリロイル基の含量は、(A)オレフィン系共重合体100gあたり0.1~500mmolの範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは0.5~200mmol、特に好ましくは1~100mmolである。0.1mmol未満であると、得られる共重合体は、架橋に関する効果が低下することがある。一方、500mmolを超えて含有することは困難である。

【0016】本発明の(A)オレフィン系共重合体において、(a-1)上記一般式(2)または上記一般式

(3)に由来する構造単位は、0.01~30mol%の範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましく

は0.05~10mol%、特に好ましくは0.1~5mol%である。含有割合が0.01mol%未満であると、得られる共重合体の(メタ)アクリロイル基の含量が低下し、架橋に関する効果が低下することがある。一方、含有割合が30mol%を超えると、オレフィン系以外の単量体との共重合が困難となることがあり、得られる共重合体の弾性が不足することがある。

【0017】また、本発明の(A)オレフィン系共重合体において、(a-2)エチレンに由来する構造単位は、全構造単位中5~90mol%の範囲で含有されていることが好ましく、10~85mol%がさらに好ましく、特に好ましくは、15~80mol%である。含有割合が5mol%未満であると、得られる共重合体の機械的強度や耐摩耗性が低下することがある。一方、含有割合が90mol%を超えると、得られる共重合体の弾性が不足することがある。

【0018】本発明の(A)オレフィン系共重合体において、炭素数が3~10の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、スチレン、p-メチルスチレンなどを挙げるることができる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく用いられ、さらにプロピレン、1-ブテンが最も好ましく用いられる。これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組合わせて用いることができる。炭素数が10以下の α -オレフィンを用いると、この α -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。

【0019】(a-3) α -オレフィンに由来する構造単位は、全構造単位中5~60mol%の範囲で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは、10~50mol%、特に好ましくは15~40mol%である。含有割合が5mol%未満であると、得られる共重合体の弾性が不足することがある。一方、含有割合が50mol%を超えると、得られる共重合体の機械的強度や耐摩耗性が低下することがある。

【0020】本発明の(A)オレフィン系共重合体において、非共役ポリエンは、必要に応じて共重合体中に含有されるものである。非共役ポリエンの具体例としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、5,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジヒドロミルセン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン、テトラヒドロインデン、メチル

テトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ (2, 2, 1) -ヘプター 2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。これらの化合物は、1 種単独または 2 種以上を組合わせて用いることができる。また、上記の非共役ポリエンのうち好ましいものとして、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどを挙げることができる。

【0021】本発明の (A) オレフィン系共重合体において、(a-4) 非共役ポリエンに由来する構造単位は、全構造単位中 0~12 モル% となる割合で含有されていることが好ましく、さらに好ましくは 0~8 モル%、特に好ましくは 0~5 モル% である。非共役ポリエンの含有割合が 12 モル% を超えると、触媒活性が著しく低下し、コストの点で好ましくない。

【0022】本発明に用いられる (A) (メタ) アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体は、135℃ のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が 0.01~10 dl/g の範囲にあるものであり、好ましくは 0.05~7 dl/g、さらに好ましくは 0.1~5 dl/g である。この極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 dl/g 未満であると、他のオレフィン系共重合体ゴムとブレンドするときの混練りが困難である。一方、この極限粘度 $[\eta]$ が 10 dl/g を超えると、共重合体の成形加工性が低下する。

【0023】なお、本発明の (メタ) アクリロイル基を有する (A) オレフィン系共重合体は、ゲル透過クロマトグラフィー法によって 135℃ の α -ジクロロベンゼン溶媒で測定されるポリスチレン換算重量平均分子量 M_w が 1,000~3,000,000 であることが好ましく、さらに好ましくは 3,000~1,000,000、特に好ましくは 5,000~700,000 であり、ポリスチレン換算数平均分子量 M_n が 500~1,000,000 であることが好ましく、さらに好ましくは 1,000~500,000、特に好ましくは 2,000~300,000 である。

【0024】また、本発明の (メタ) アクリロイル基を有する (A) オレフィン系共重合体のガラス転移温度は、好ましくは、-90~50℃、さらに好ましくは、-70~10℃ である。これにより、十分な弾性を有する共重合体を得ることができる。ここで、(A) オレフィン系共重合体のガラス転移温度は、示差走査型熱分析計 (DSC) により測定することができる。

【0025】本発明の共重合体側鎖に (メタ) アクリロイル基を有する (A) オレフィン系共重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって 1,725 cm⁻¹ 付近の

カルボニル由来の吸収、1,640 cm⁻¹ 付近のアルケン由来の吸収などにより確認できる。また、核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR) により 6.1 ppm、5.6 ppm のアルケンプロトンのピークから、その構造を確認することができる。

【0026】本発明の (A) オレフィン系共重合体は、単独で使用することも可能だが、さらに、(A) 成分以外の通常の (C) オレフィン系共重合体 [通常のエチレン・ α -オレフィン (非共役ポリエン) 共重合体] (以下「(C) オレフィン系共重合体」ともいう) とブレンドして好適に使用することができる。本発明の (A) オレフィン系共重合体を通常の (C) オレフィン系共重合体とブレンドして使用する場合、(A) 成分と (C) 成分の重量比は、通常、1/99~99/1、好ましくは 3/97~97/3、さらに好ましくは 5/95~95/5 である。

【0027】以上のような (A) オレフィン系共重合体は、以下のようにして製造することができる。すなわち、一般式 (2) で表される化合物もしくは一般式

(3) で表される化合物と、エチレンと、炭素数 3~10 の α -オレフィンと、必要に応じて非共役ポリエンとを共重合した後、一般式 (1) で表される化合物を添加し、重合反応を停止させるとともに、共重合体に導入したシリル基などの官能基と反応させて、(メタ) アクリロイル基を導入する。反応を促進させるために、トリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアニリンなどの塩基を用いても良い。一般式 (1) で表される化合物がすべてのシリル基などの官能基と反応しない場合には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどを添加することもできる。その後、未反応モノマー、溶剤などを除去し、側鎖に (メタ) アクリロイル基を有するエチレン・ α -オレフィン系共重合体を得る。

【0028】この重合においては、遷移金属化合物、好ましくは周期表第 4 族および第 5 族から選ばれた金属の化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒が用いられる。この触媒としては、エチレン、 α -オレフィン (および非共役ポリエン) の共重合反応において、比較的ランダムなモノマー配列を与えるものを用いることが好ましい。具体的な触媒系としては、以下のものを挙げることができる。

(1) 炭化水素化合物に可溶なバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒系であって、バナジウム化合物または有機アルミニウム化合物にいずれかに塩素原子を少なくとも 1 つ含むもの。また、この触媒系においては、上記のバナジウム化合物および有機アルミニウム化合物に、さらに有機酸もしくは無機酸のエステル、エーテル、アミン、ケトン、アルコキシシランなどの含酸素もしくは含窒素電子供与体を添加することができる。

【0029】(2) シリカまたは塩化マグネシウム上に担持されたハロゲン化チタニウムまたはハロゲン化ジルコニウムと、有機アルミニウムとからなる触媒系。ここで、ハロゲン化チタニウムとしては、四塩化チタニウム、四臭化チタニウム、四塩化ジルコニウムなどを用いることができる。有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルモキサンなどを用いることができる。また、この触媒系においては、上記の化合物に、さらにジオクチルフタレート、テトラアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどを添加することができる。

【0030】(3) 配位子として、水素、アルキル基およびアリル基から選ばれた置換基を有するシクロペンタジエニル基、インデニル基またはフルオレニル基を1つまたは2つ有する、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれた金属の遷移金属化合物と、メチルアルモキサンを少なくとも50モル当量含有する有機アルミニウム化合物とからなる触媒系。

(4) ビスアルキル置換またはN-アルキル置換サルチアルドイミンとチタン、ジルコニウムまたはハフニウムとの2塩化物と、メチルアルモキサン(MAO)とからなるメタロセン触媒。

【0031】重合反応は、適宜の溶媒または希釈剤の存在下で行われることが好ましい。このような溶媒または希釈剤としては、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類およびこれらのハロゲン化物を用いることができる。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブテン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。これら溶媒または希釈剤は、蒸留処理または吸着処理によって、水分を20ppm以下にして用いることが好ましい。

【0032】重合反応は、0~150℃、特に10~100℃の温度で行われることが好ましい。また、重合反応においては、必要に応じて分子重量調節剤を用いることができ、その具体例としては、水素、ジエチル亜鉛、水素化ジイソブチルアルミニウムなどを挙げることができる。また、重合反応を行うための反応器は、バッチ式および連続式のいずれであってもよい。連続式の反応器としては、チューブ型反応器、塔型反応器、槽型反応器などを用いることができる。

【0033】一般式(1)で表される化合物との反応は、0~150℃、特に10~100℃の温度で行われることが好ましい。一般式(1)で表される化合物は、溶媒または希釈剤で溶解または希釈して用いてもよい。このような溶媒または希釈剤としては、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類および

これらのハロゲン化物を用いることができる。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブテン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。

【0034】このようにして得られる(A)オレフィン系共重合体を含有する共重合体溶液を、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などが充填された吸着カラムを通してることによって、または共重合体溶液に、水、アルコールなどを多量に添加して洗浄することによって、残留する重合触媒などの除去処理を行うことが好ましい。

【0035】また、(A)オレフィン系共重合体の安定性を向上させることを目的として、公知のフェノール系、リン系、イオウ系などの老化防止剤を添加することができる。

【0036】本発明の(A)オレフィン系共重合体は、その用途、それに基づく性能に応じて、公知の配合剤、例えば、加硫剤、加硫助剤、ゴム補強剤、顔料、充填剤、軟化剤、スコーチ防止剤、老化防止剤、加工助剤などを配合することができる。

【0037】本発明の(A)オレフィン系共重合体の架橋方法としては、公知の架橋方法を採用することができる。通常、硫黄ないし硫黄系化合物による架橋、樹脂架橋、キノイド架橋、有機過酸化化合物架橋、電子線照射架橋、紫外線照射架橋、放射線架橋などの架橋方法が採用できる。

【0038】本発明の(A)オレフィン系共重合体は、架橋速度が速く、加工性、機械的強度および耐摩耗性に優れ、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材、燃料電池用パッキンなどのゴム材料として好適に用いられる。

【0039】本発明に用いられる上記(B)成分のうちの加硫剤としては特に制限はないが、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄などの硫黄；塩化イオウ、セレン、テルルなどの無機系加硫剤；モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド類、チウラムジスルフィド類、ジチオカルバミン酸塩類などの含硫黄有機化合物などが挙げられる。これらの加硫剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。(B)加硫剤の配合割合は、ゴム成分

〔(A)成分、あるいは(A)成分と(C)成分〕100重量部に対し、通常、0.1~10重量部、好ましくは、0.5~5重量部である。

【0040】上記加硫剤とともに、加硫促進剤を併用することもできる。このような加硫促進剤としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミンなどのアルデヒドアンモニア類；ジフェニルグアニジン、ジ(オートリル)グアニジン、オートリルビグアニドなどのグアニジン類；チオカルバニド、ジ(オートリル)チオウレア、N、

N'-ジェチルチオウレア、テトラメチルチオウレア、トリメチルチオウレア、ジラウリルチオウレアなどのチオウレア類；メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアゾールジスルフィド、2-(4-モルフォリノチオ)ベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)-メルカプトベンゾチアゾール、(N,N'-ジェチルチオカルバモイルチオ)ベンゾチアゾールなどのチアゾール類；N-*t*-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミドなどのスルフェンアミド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラ-*n*-ブチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム類；ジメチルチオカルバミン酸亜鉛、ジェチルチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ブチルチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルチオカルバミン酸テルル、ジメチルチオカルバミン酸鉄などのカルバミン酸塩類；ブチルチオキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸塩類などが挙げられる。これらの加硫促進剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。加硫促進剤の配合量は、ゴム成分〔(A)成分、あるいは(A)成分と(C)成分〕100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部である。

【0041】また、上記加硫剤および加硫促進剤に加え、必要に応じて加硫促進剤を添加することもできる。このような加硫促進剤としては、例えば、酸化マグネシウム、亜鉛華、リサーチ、鉛丹、鉛白などの金属酸化物；ステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸亜鉛などの有機酸(塩)類などが挙げられ、これらのうち、特に亜鉛華、ステアリン酸が好ましい。上記加硫促進剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。加硫促進剤の配合量は、ゴム成分〔(A)成分、あるいは(A)成分と(C)成分〕100重量部に対して、通常、0.5~20重量部である。

【0042】次に、(B)成分のうちの架橋剤としては、例えば、1,1-ジ-*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジシメルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどの有機過酸化物類などが挙げられる。これらの架橋剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。架橋剤の配合量は、ゴム成分〔(A)成分、あるいは(A)成分と

(C)成分〕100重量部に対して、通常、0.1~15重量部、好ましくは0.5~10重量部である。

【0043】上記架橋剤とともに、架橋助剤を併用することもできる。このような架橋助剤としては、例えば、硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどの硫黄あるいは硫黄化合物；エチレンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、メタフェニレンビスマレイミド、トルイレンビスマレイミドなどの多官能性モノマー類；*p*-キノンオキシム、*p*,*p*'-ベンゾイルキノンオキシムなどのオキシム化合物などが挙げられる。これらの架橋助剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。架橋助剤の配合量は、ゴム成分〔(A)成分、あるいは(A)成分と(C)成分〕100重量部に対して、通常、0.5~20重量部である。

【0044】さらに、本発明のゴム組成物には、充填剤あるいは軟化剤を配合することができる。上記充填剤としては、例えば、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラックや、ホワイトカーボン、微粒子ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー、タルクなどの無機充填剤などが挙げられる。これらの充填剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。充填剤の配合量は、ゴム成分〔(A)成分、あるいは(A)成分と(C)成分〕100重量部に対して、通常、10~200重量部、好ましくは10~100重量部である。

【0045】また、上記軟化剤としては、例えば、ゴムに通常用いられるアロマティック油、ナフテニック油、パラフィン油などのプロセスオイルや、やし油などの植物油、アルキルベンゼンオイルなどの合成油などが挙げられ、これらのうち、プロセスオイルが好ましく、特にパラフィン油が好ましい。上記軟化剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。軟化剤の配合量は、ゴム成分〔(A)成分、あるいは(A)成分と(C)成分〕100重量部に対して、通常、10~130重量部、好ましくは20~100重量部である。

【0046】本発明の(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体は、(メタ)アクリロイル基が重合体側鎖に導入されていることにより、架橋効率に優れる。また、この(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・ α -オレフィン系共重合体を含む架橋可能なゴム組成物は、加工性、機械的強度および耐摩耗性に優れ、自動車部品、機械部品、電子部品、土木建材、燃料電池用パッキンなどのゴム材料として好適に用いられる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。

【0048】実施例1

窒素置換した2Lセパラブルフラスコに、トルエン1,000mLを入れ、5-(2-(ジメチルクロロシリル)エチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン5mmolと5-エチリデン-2-ノルボルネン2mLを加え、エチレン(供給量:5L/min)/プロピレン(供給量:5L/min)/水素(供給量:3.5L/min)混合ガスを連続的に供給しながら、重合触媒として、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ の0.81mol/Lヘキサン溶液6.2mL [$\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 5mmol]を添加し、次いで、 VC14 の0.10mol/Lヘキサン溶液5mL (VC14 0.5mmol)を添加し、25℃、10分間の条件で、エチレン、プロピレン、2-(5-ノルボルネニル)エチルジメチルクロロシランおよび5-エチリデン-2-ノルボルネンの共重合反応を行った。その後、トリエチルアミン25mmolとメタクリル酸2-ヒドロキシエチル25mmolを加えて30分間攪拌した後、*n*-ブタノール10mLを加え10分間攪拌した。次いで、共重合体溶液に、水500mLを添加して10分間攪拌した後、共重合体溶液(有機層)のみを回収し、当該共重合体溶液を水500mLによって2回洗浄した後、多量のメタノール中に注ぎポリマーを析出させ、加熱ロールによって乾燥処理することによりオレフィン系共重合体(A1)20gを得た。このオレフィン系共重合体(A1)について赤外吸収スペクトル法で分析したところ、1,640 cm^{-1} 付近にピークが観測されたことから、メタアクリロイル基の導入を確認した。さらに、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法で分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合は71.5モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合は26.3モル%、メタアクリロイル基の含有量は13.1(mmol/100gポリマー)であり、よう素価滴定により求めた5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合は1.8モル%であった。また、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.3であった。実施例1で得られたオレフィン系共重合体(A1)のIRチャートを図1に示す。

【0049】実施例2

5-(2-(ジメチルクロロシリル)エチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを10mmol、トリエチルアミンを30mmol、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを30mmol使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、オレフィン系共重合体(A2)20gを得た。このオレフィン系共重合体(A2)について赤外吸収スペクトル法で分析したところ、1,640 cm^{-1} 付近にピークが観測されたことからメタアクリロイル基の導入を確認した。さらに、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法で分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合は70.0モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合は27.5モル%、メタアクリロイル基の含有

量は24.1(mmol/100gポリマー)であり、よう素価滴定により求めた5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合は1.7モル%であった。また、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.4であった。

【0050】実施例3

トルエンの代わりにヘキサンを使用し、水素の供給量を0.5L/minとし、5-エチリデン-2-ノルボルネンを使用せず、トリエチルアミンを100mmol、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを100mmol使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、オレフィン系共重合体(A3)30gを得た。この変性オレフィン系共重合体(A3)について赤外吸収スペクトル法で分析したところ、1,640 cm^{-1} 付近にピークが観測されたことから、メタアクリロイル基の導入を確認した。さらに、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法で分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合は68.1モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合は31.5モル%、メタアクリロイル基の含有量は10.8(mmol/100gポリマー)であった。また、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は2.3であった。

【0051】実施例4

窒素置換した3Lセパラブルフラスコに、ヘキサン2,000mLと、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンの0.5mol/Lヘキサン溶液70mL(5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン35mmol)を入れた。次いで、この系を攪拌しながら Al(iso-Bu)_3 を42mmol添加して反応させることにより、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンにおけるカルボキシル基のマスキング処理を行った。その後、この系に5-エチリデン-2-ノルボルネン2mLを加え、エチレン(供給量:5L/min)/プロピレン(供給量:5L/min)/水素(供給量:0.5L/min)混合ガスを連続的に供給しながら、重合触媒として、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ の0.81mol/Lヘキサン溶液104mL [$\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 84mmol]を添加し、次いで、 VC14 の0.10mol/Lヘキサン溶液24mL (VC14 2.4mmol)を添加し、5℃、10分間の条件で、エチレン、プロピレン、5-メチル-5-カルボキシ-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンおよび5-エチリデン-2-ノルボルネンの共重合反応を行った。得られた共重合体溶液に、630mmolの乳酸を含有するブタノール溶液を添加して10分間攪拌することにより、脱マスキング処理を行った。次いで、共重合体溶液に、水1Lを添加して10分間攪拌した後、共重合体溶液(有機層)のみを回収し、当該共重合体溶液を水1Lによって3回洗浄することにより、残留する乳酸

などの除去処理を行った。その後、共重合体溶液に水蒸気を吹き込むことにより、溶媒の除去処理を行った。その後、得られたスラリーから固形分を分離し、これを加熱ロールによって乾燥処理することにより、固体状のオレフィン系共重合体 (X4) 30 g を得た。このオレフィン系共重合体 (X4) 5 g をトルエン 25 ml に溶解し、メタクリル酸グリシジル 2 g とトリフェニルホスフィン 2.6 g を加えた後、5 時間加熱還流した。この反応溶液を 80 mesh の金網でろ過した後、500 ml のメタノール中に注ぎポリマーを析出させ、加熱ロールによって乾燥処理することによりメタアクリロイル基修飾オレフィン系共重合体 (A4) 4.6 g を得た。このオレフィン系共重合体 (A4) について赤外吸収スペクトル法で分析したところ、 $1,640\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが観測されたことからメタアクリロイル基の導入を確認した。さらに、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法で分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合は 72.7 モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合は 25.3 モル%、メタアクリロイル基の含有量は $17.6\text{ (mmol/100 g ポリマー)}$ であり、よう素価滴定により求めた 5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合は 1.4 モル%であった。また、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.2 であった。

【0052】実施例 5

5-エチリデン-2-ノルボルネンを使用しなかった以外は、実施例 4 と同様に重合を行い、オレフィン系共重合体 (X5) 33 g を得た。このオレフィン系共重合体 (X5) 5 g を用いて実施例 1 と同様にメタアクリロイル基の導入反応を行い、オレフィン系共重合体 (A5) 4.5 g を得た。このオレフィン系共重合体 (A5) について赤外吸収スペクトル法で分析したところ、 $1,640\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが観測されたことから、メタアクリロイル基の導入を確認した。さらに、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法で分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合は 69.7 モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合は 29.7 モル%、メタアクリロイル基の含有量は $17.3\text{ (mmol/100 g ポリマー)}$ であった。また、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.4 であった。

【0053】実施例 6

実施例 5 で得られたオレフィン系共重合体 (X5) 5 g をトルエン 30 ml に溶解し、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 2 g と三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.4 g を加えた後、15 時間加熱還流した。この反応溶液を 80 mesh の金網でろ過した後、500 ml のメタノール中に注ぎポリマーを析出させ、加熱ロールによって乾燥処理することによりオレフィン系共重合体 (A6) 4.6 g を得た。このオレフィン系共重合体 (A6) について赤外吸収スペクトル法で分析したところ、

ろ、 $1,640\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが観測されたことからメタアクリロイル基の導入を確認した。さらに、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法で分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合は 69.5 モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合は 29.9 モル%、メタアクリロイル基の含有量は $17.3\text{ (mmol/100 g ポリマー)}$ であった。また、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.4 であった。

【0054】比較例 1

5-〔2-(ジメチルクロロシリル)エチル〕ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、トリエチルアミン、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを使用しなかった以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、オレフィン系共重合体 (B1) 20 g を得た。このオレフィン系共重合体 (B1) について赤外吸収スペクトル法で分析したところ、 $1,640\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが観測されなかった。さらに、 $^1\text{H-NMR}$ 測定法で分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合は 71.5 モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合は 27.2 モル%であり、よう素価滴定により求めた 5-エチル-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合は 1.3 モル%であった。また、 135°C のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は 1.2 であった。

【0055】[ゴム組成物の調製]

実施例 7

実施例 4 で得られた変性共重合体 (A4) 70 g と酸化亜鉛 3.5 g とステアリン酸 0.7 g とを 50°C に保持された 6 インチのロール機によって 5 分間混練した。得られた混練物に、有機過酸化物〔1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン〕を 1.4 g 添加し、 50°C に保持された 6 インチのロール機によって 5 分間混練することによりゴム配合物を得た。

【0056】実施例 8

変性共重合体 (A4) の代わりに実施例 5 で得られた変性共重合体 (A5) を使用した以外は、実施例 7 と同様の操作を行いゴム配合物を得た。

【0057】実施例 9

変性共重合体 (A4) の代わりに実施例 1 で得られた変性共重合体 (A1) を使用した以外は、実施例 7 と同様の操作を行いゴム配合物を得た。

【0058】実施例 10

変性共重合体 (A4) の代わりに実施例 2 で得られた変性共重合体 (A2) を使用した以外は、実施例 7 と同様の操作を行いゴム配合物を得た。

【0059】比較例 2

変性共重合体 (A4) の代わりに比較例 1 で得られた共重合体 (B1) を使用し、有機過酸化物〔1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン〕を 1.4 g と同時にトリメチロールプロパントリメタクリレート 0.7 g 添加した以外は、実施例 7 と同様の操

作を行いゴム配合物を得た。

【0060】比較例3

有機過酸化化合物〔1, 3-ビス(1-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼン〕を2.8g使用した以外は、比較例2と同様の操作を行いゴム配合物を得た。

【0061】〔ゴム組成物の評価〕実施例7～10および比較例2で得られたゴム配合物の各々について、160℃に加熱した熱プレスにより、プレス圧力150kgf/cm²の圧力で30分間加熱して、架橋シートを得た。また、比較例3で得られたゴム配合物について、160℃に加熱した熱プレスにより、プレス圧力150kgf/cm²の圧力下で90分間加熱して、架橋シートを得た。この架橋シートを試験片として、以下の評価を行った。結果を表1に示す。

【0062】(1)キュラスト特性：JIS R 3201製キュラストメーターV型を用い、160℃×40分間における架橋曲線から、トルク最大値と最小値との差の90%に達するまでの時間(t₉₀)と、10%に達するまでの時間(t₁₀)を測定し、その差t_c(d80)t_c(d80)=t₉₀-t₁₀で評価した。値が小さいほど、架橋速度が速いことを示す。また、トルク最大値MHを求めた。

(2)網目鎖濃度：試験片1gをトルエン50mlに室温で72時間浸漬し、試験片の膨潤度から求めた。網目

鎖濃度の測定は、下記フローリー・レーナー(Florey-Rehner)の式を用いて算出した。

$$v_e = -1/V \{ [\ln(1-v_r) + v_r + \mu \cdot v_r^2] / [v_r^{1/3} - 2 \cdot v_r / f] \}$$

v_e：網目鎖濃度

V：溶媒分子容(分子量/密度)(トルエンの場合；92.14/0.868=105)

v_r：膨潤試料中のゴム容積分率

ここで、v_r=(膨潤前加硫ゴム重量中に含まれる純ゴム容積分)/(膨潤前加硫ゴム重量中に含まれる純ゴム容積分+膨潤ゴムに吸収された溶剤容積分)

μ：溶媒の相互作用定数(トルエンの場合；0.49)

f：官能基数(f=4)

(3)引張試験：JIS K 6301に準拠して、引張強度T_B(MPa)、破断伸びE_B(%)および100%モジュラスを測定した。

(4)硬さ試験：JIS K 6301に準拠して硬度を測定した(デュロメーター)。

(5)圧縮永久歪み：JIS K 6301に準拠して150℃×70時間の条件で測定した。

【0063】

【表1】

	実施例				比較例	
	7	8	9	10	2	3
キュラスト特性						
t _c (d80)(分)	12.9	5.0	19.9	13.9	27.5	27.7
MH(dN・m)	9.86	8.98	9.02	16.04	3.21	5.38
網目鎖濃度 v _e (10 ⁻⁴ mol/cc)	189	151	145	348	26.5	70.5
架橋物性						
T _B (MPa)	1.5	1.3	2.6	2.1	2.8	2.9
E _B (%)	260	300	360	160	720	340
100%モジュラス	0.8	0.9	0.9	1.5	0.5	0.7
硬度(デュローA)	49	49	50	54	44	50
圧縮永久歪み 150℃×70hrs (%)	25	28	52	34	70	55

【0064】

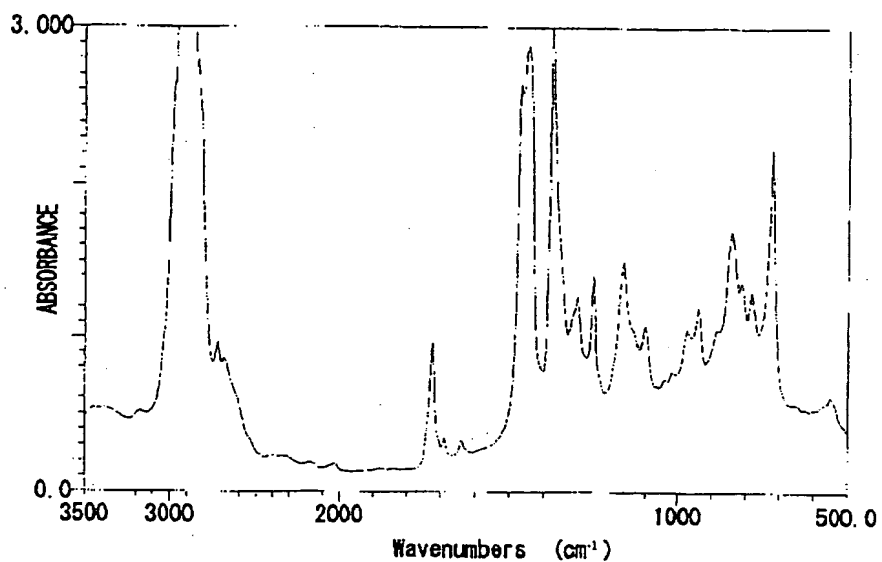
【発明の効果】本発明によれば、特定の官能基〔(メタ)アクリロイル基〕を導入することにより架橋効率が向上した変性エチレン・α-オレフィン系共重合体を提供することができる。また、本発明は、この変性エチレン・α-オレフィン系共重合体を含み、加工性、機械的強度および耐摩耗性に優れ、自動車部品、機械部品、電

子部品、土木建材、燃料電池パッキンなどのゴム材料として好適に用いられる架橋可能な(メタ)アクリロイル基修飾エチレン・α-オレフィン系共重合体含有ゴム組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたオレフィン系共重合体(A1)のIRチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 樋口 元治
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内
 (72)発明者 田中 実
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB201 DA046 EK036 EV076
 EV086 EV136 EV166 FD146
 4J100 AA01Q AA02P AA03Q AA04Q
 AR09R AR11R BA71R CA04
 CA05 CA31 DA09 DA31 HA62
 HC29